

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



528 589



(43) 国際公開日
2004 年 4 月 15 日 (15.04.2004)

PCT

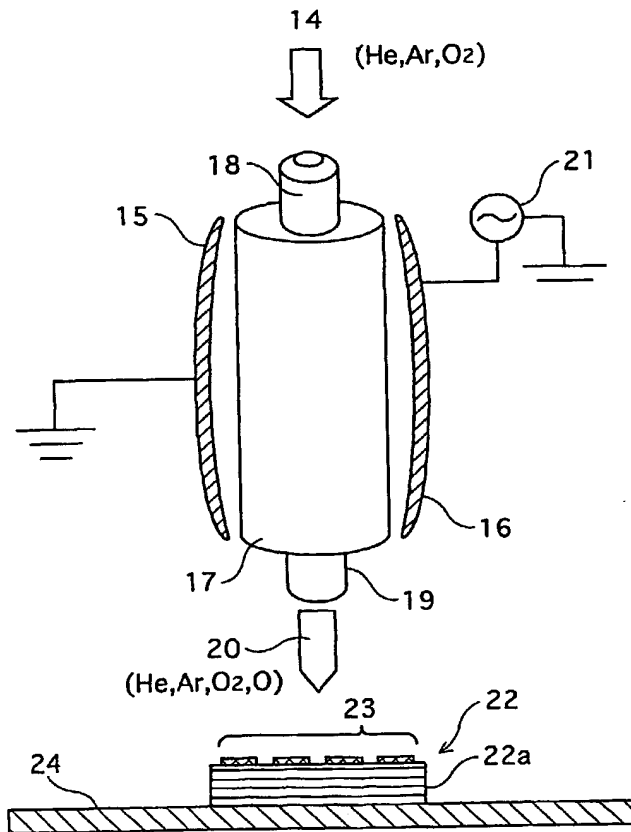
(10) 国際公開番号
WO 2004/031323 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C09K 11/08, (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電
11/64, H01J 11/02, 9/22, 9/227, 61/44 器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS-
TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府 門真市
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/012818 大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).
(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 7 日 (07.10.2003) (72) 発明者; および
(25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 頭川 武央
(26) 国際公開の言語: 日本語 (ZUKAWA, Takehiro) [JP/JP]; 〒576-0021 大阪府 交
野市 妙見坂 5-6-4 0 4 Osaka (JP). 北川 雅俊
(30) 優先権データ: (KITAGAWA, Masatoshi) [JP/JP]; 〒573-0073 大阪
府 枚方市 高田 2-1 3-1 2 Osaka (JP). 寺内 正治
特願2002-293857 2002 年 10 月 7 日 (07.10.2002) JP (TERAUCHI, Masaharu) [JP/JP]; 〒631-0825 奈良県
特願2002-296226 2002 年 10 月 9 日 (09.10.2002) JP 奈良市 西大寺芝町 1-8-2 6-2 0 3 Nara (JP). 朝

[続葉有]

(54) Title: PHOSPHOR AND METHOD OF TREATING PHOSPHOR

(54) 発明の名称: 蛍光体及び蛍光体の処理方法



(57) Abstract: A phosphor capable of being excited by ultraviolet rays in vacuum to thereby emit light, having changing of luminescent performance thereof with time suppressed so as to realize mercury-free fluorescent lamps or PDP capable of maintaining excellent luminescent performance for a prolonged period of time. In particular, a phosphor of oxide comprising particles having the region near the surface thereof modified so that the elemental composition of the region near the surface is in increasingly oxidized form as compared with that of the elemental composition of the internal region of particles. Alternatively, the region near the surface of particles has been modified so that halogens or chalcogens are contained in greater amounts in the elemental composition of the region near the surface than in the elemental composition of the internal region of particles. There is also provided a method of treating a phosphor, comprising exciting a gas containing reactive gas so as to form a gas atmosphere of high reactivity and exposing a phosphor to this gas atmosphere so that the region near the surface of phosphor particles is selectively modified.

(57) 要約: 本発明は、真空紫外光で励起発光する蛍光体の発光特性が経時変化するのを抑制することによって、長期にわたって優れた発光特性を維持できるPDPや無水銀蛍光灯を実現することを目的とする。そのため、本発明の酸化物蛍光体においては、粒子の表面近傍領域を改質して、当該表面近傍領域の元素組成を、粒子の内部領域の元素組成と比べて、より酸化された状態とした。あるいは、粒子の表面近傍領域を改質して、当該表面近傍領域での元素組成には、粒子の内部領域での元素組成と比べて、ハロゲン又はカルコゲ

ンを多く含ませることとした。また、本発明の蛍光体処理方法においては、反応ガスを含むガスを励起させることによって、反応性の高いガス雰囲気を形成し、当該ガス雰囲気に蛍光体を晒すことに

[続葉有]

WO 2004/031323 A1



山 純子 (ASAYAMA, Junko) [JP/JP]; 〒565-0862 大阪府吹田市津雲台 2-2 C 2 6-3 0 5 Osaka (JP).

(74) 代理人: 中島 司朗 (NAKAJIMA, Shiro); 〒531-0072 大阪府大阪市北区豊崎三丁目 2 番 1 号 淀川 5 番館 6F Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

蛍光体及び蛍光体の処理方法

技術分野

- 5 本発明は、発光素子に用いられる蛍光体に関するものであって、特にプラズマディスプレイパネル（PDP）や無水銀蛍光ランプに用いられる真空紫外線で励起する蛍光体に関するものである。

技術背景

- 10 三色の蛍光物質によるフルカラー表示に適したPDPとして3電極構造を有したAC駆動形式の面放電型PDPが知られている。

図9は、一般的なAC駆動形式の面放電型PDPの構成を示す概略断面図である。

- 15 本図に示すPDPは、互いに平行に配された前面ガラス基板1及び背面ガラス基板5を備え、前面ガラス基板1上には表示電極2が形成され、この表示電極2は誘電体ガラス層3及び酸化マグネシウム（MgO）からなる誘電体保護層4で覆われている（例えば特許文献1参照）。

一方、背面ガラス基板5上には、アドレス電極6および隔壁7が設けられ、隔壁7どうしの間隙に、酸化物蛍光体からなる各色（赤、緑、青）の蛍光体層9～11が設けられている。

- 20 前面ガラス基板1は背面ガラス基板5の隔壁7上に配設され、両基板1・5間に放電ガスが封入されて放電空間8が形成されている。

このPDPにおいて、放電空間8では、放電に伴って真空紫外線（主に波長147nm）が発生し、各色蛍光体層9～11が励起発光されることによってカラー表示がなされる。

- 25 上記PDPは、次のように製造することができる。

前面ガラス基板1に、銀ペーストを塗布・焼成して表示電極2を形成し、誘電体ガラスペーストを塗布し焼成して誘電体ガラス層3を形成し、その上に誘電体保護層4を形成する。

また、背面ガラス基板5上に、銀ペーストを塗布・焼成してアドレス

電極 6 を形成し、ガラスペーストを所定のピッチで塗布し焼成して隔壁 7 を形成する。そして隔壁 7 の間に、各色蛍光体ペーストを塗布し、500℃程度で焼成してペースト内の樹脂成分等を除去することにより蛍光体層 9 ~ 11 を形成する。蛍光体焼成後、背面ガラス基板 5 の周囲に封着用ガラスフリットを塗布し、形成された封着ガラス層内の樹脂成分等を除去するために 350℃程度で仮焼する（フリット仮焼工程）。

その後、上記の前面ガラス基板 1 と背面ガラス基板 5 とを、表示電極 2 とアドレス電極 6 とが直交して対向するよう積み重ねる。そして、これを封着用ガラスの軟化温度よりも高い温度（450℃程度）に加熱することによって封着する（封着工程）。

その後、封着したパネルを 350℃程度まで加熱しながら、両基板間に形成される内部空間（前面ガラス基板と背面ガラス基板との間に形成され蛍光体が臨んでいる空間）から排気し（排気工程）、排気終了後に放電ガスを所定圧力（通常、39.9 ~ 66.5 kPa, 300 ~ 500 Torr）となるように導入する。

このような PDP において、輝度向上をはじめとして発光特性の優れたものとする、また、蛍光体層の発光特性の経時変化を少なくして品質保証時間を長くすることが課題となっている。

特に、PDP の場合は、発光表示部で使用する蛍光体の発光特性が経時変化することによって品質保証時間が決まる場合もある。

例えば、PDP の作製プロセス中の水分や加熱等により、蛍光体は発光輝度が劣化し、また、発光色度も変化する。よって、PDP 作製プロセス中での蛍光体の経時変化によって、パネル特性が悪化する。さらに、PDP 駆動中にも蛍光体層は、放電を伴うプラズマに曝されるので、経時的に変化する。そして、この蛍光体の経時変化が原因で、PDP の発光特性が経時劣化して寿命に至ることもある。

また、無水銀蛍光ランプにおいても同様に、真空紫外光で蛍光体層が励起発光するが、蛍光体層の経時変化が寿命の原因になることもある。

このような背景のもとで、PDP や無水銀蛍光ランプのような発光素

子において、作製プロセスや駆動中に、蛍光体の発光特性が経時的に変化するのを抑えることが望まれる。

5 蛍光体の経時的変化を抑える技術として、蛍光体を約 1 1 0 0 °C の高温で熱処理する（焼成）ことにより結晶性を高める方法がよく知られている。

また、蛍光体層の劣化を抑制する方法として、文献 1 に記載されているように、蒸着法、ディップ法、スパッタ法、スプレー法などが用いて、
10 蛍光体粒子の表面を Mg O からなる保護膜で被覆する方法も知られている。

また、長寿命の蛍光体を形成する方法として、文献 2 には、反応器内にトリメチルアルミニウムのような被覆用前駆体と、酸素及びオゾンの混合ガスを供給して、十分な時間を費やして蛍光体粒子を被覆する方法が提案されている。

15 文献 1 特開平 8 - 3 1 3 2 5 号公報

文献 2 特開 2 0 0 0 - 9 6 0 4 4 号公報

発明の開示

しかし、上記文献 1 のように Mg O などの保護膜で蛍光体を被覆するには、真空蒸着装置のような装置が必要となるのでコストがかかる。

20 文献 2 に記載されている方法の場合、被覆するのに 4 0 時間 ~ 7 0 時間という長い時間を要する。また、蛍光体粒子を高温で処理すると、経時的な特性変化は少なくなるものの、発光特性は低下しやすい。

本発明は、真空紫外光で励起発光する蛍光体の発光特性が経時変化するのを抑制することによって、長期にわたって優れた発光特性を維持できる P D P や無水銀蛍光ランプを実現することを目的としている。
25

上述の課題を解決するため、本発明の酸化物蛍光体においては、粒子の表面近傍領域を改質して、当該表面近傍領域の元素組成を、粒子の内部領域の元素組成と比べて、より酸化された状態としている。

ここで、「粒子の表面」は、その上に保護層などが形成されていない外表面を指す。

また「表面近傍領域」というのは、真空紫外光によって蛍光体が励起される蛍光体粒子の表面から深さ数十nm程度までの範囲である。

5 あるいは、本発明の酸化物蛍光体においては、粒子の表面近傍領域を改質して、当該表面近傍領域での元素組成には、粒子の内部領域での元素組成と比べて、ハロゲン又はカルコゲンを多く含ませることとした。このハロゲン元素又はカルコゲン元素は化学結合していることが望ましい。

10 また、本発明の蛍光体処理方法においては、反応ガスを含むガスを励起させることによって、反応性の高いガス雰囲気を形成し、当該ガス雰囲気に蛍光体を晒すことによって、蛍光体粒子の表面近傍領域を選択的に改質することとした。

15 ここで「反応ガス」は、酸素、ハロゲン化合物からなるガス、カルコゲン化合物からなるガスなどである。

粒子の「表面近傍領域」とは、粒子表面から真空紫外線が侵入する深さ（数十nm程度）までの領域を指し、内部領域は、これより深い領域を指す。

20 また「反応性の高いガス雰囲気」というのは、もとのガスと比べて、蛍光体表面に対して化学的に反応しやすくなった状態をいう。例えば、ラジカルやイオンに励起された状態であって、酸素の場合は、強い酸化作用を示すラジカル酸素やオゾン等の状態である。

25 また「表面近傍領域を選択的に」というのは、「表面近傍領域における改質度合いが、内部領域における改質度合いよりも大きくなるように」という意味である。

上記本発明によって、発光特性の経時変化を抑制することができるが、その理由は以下のように考えられる。

一般に、酸化物蛍光体において、元素組成に含まれている元素の種類は、粒子全体で同じであるが、次に挙げる要因によって、蛍光体の発光特性が経時変化することが考えられる。

(1) 蛍光体の表面に水分が吸着

5 (2) 蛍光体結晶構造の欠陥

(3) 蛍光体結晶以外の物質が混在

(4) 蛍光体に熱が加えられることによる結晶構造変化

(5) 蛍光体が放電を伴うプラズマに曝されることによる結晶構造破壊

10 これに対して、上記本発明によれば、酸化物蛍光体の粒子表面近傍領域において、酸素欠損が埋められて蛍光体の結晶性が向上するので、上記要因の中、主として(2)結晶構造の欠陥に起因する発光特性の経時変化を抑制することができる。

また、(1)蛍光体の水分吸着や(4)結晶構造の変化が生じるのも、
15 蛍光体結晶の欠陥に起因することが多いが、本発明によれば、蛍光体結晶の欠陥が補償されて結晶性が向上するので、(1)蛍光体の水分吸着、(4)結晶構造の変化による経時変化を抑制することができる。

また、表面近傍領域を選択的に改質しているので、内部まで改質する場合と比べて、短時間で改質処理することができる。これは、低コスト
20 で処理できること、処理に伴う蛍光体へのダメージを低く抑えることにつながる。

導入するガスとしては、多様多種のものを用いることができるが、使用するガスの種類を選択することによって、特定の劣化要因を排除することができ、幾つかの劣化要因を合わせて排除することもできる。
25

また、本発明の処理方法によれば、蛍光体を導入ガスに曝すだけで改質できるので、処理が比較的単純であり、蒸着装置のような高価な装置が必要ない。

導入するガスには、反応ガスだけでなく、希ガスあるいは不活性ガスを混合させることが、反応性の高いガス雰囲気を形成しやすく、また、蛍光体へのダメージを抑えるのに好ましい。

- 5 蛍光体粒子の表面近傍領域に、処理前の蛍光体組成に対してフッ素が結合していれば、蛍光体表面近傍に撥水性を持つ保護膜として働く層が形成されるので、これによって更に蛍光体の経時変化が抑制される。

アルカリ土類金属アルミン酸蛍光体の場合、表面近傍領域において、フッ素がアルカリ土類金属と結合した状態で存在させる。

- 10 蛍光体の粒子表面近傍領域にフッ素を含ませるには、導入ガスにフッ化ガスを含ませておいて、これを励起したガス雰囲気に、蛍光体を晒せばよい。

- 15 このような本発明の酸化物蛍光体をもって、発光素子の蛍光体膜を構成すれば、蛍光体膜としても経時的な発光特性の劣化を抑制することができる。

- また、上記本発明の酸化物蛍光体を、蛍光体膜における内部領域よりも表面近傍領域に多く偏在させてもよく、この場合も、蛍光体膜の表面近傍の特性が維持されるので、経時的な発光特性の劣化を抑制することができる。
- 20

このような発光素子は、反応性の高いガス雰囲気を形成し、蛍光体層が形成された基板を、そのガス雰囲気に晒すことによって、蛍光体層の表面近傍領域を改質する蛍光体層改質工程を備えることにより製造できる。

25

特に本発明の酸化物蛍光体を、PDPあるいは無水銀蛍光ランプの蛍光体層に用いれば、PDPや無水銀蛍光ランプの経時的な発光特性の劣化を抑えるのに有効である。

すなわち、PDPや無水銀蛍光ランプにおいて用いられる蛍光体は、

その励起波長が、主に 147 nm の真空紫外光領域であるため、蛍光体粒子の表面近傍領域で吸収され、その領域で可視光に変換される。従って、蛍光体粒子の表面近傍領域の発光特性が維持されれば、PDP や無水銀蛍光ランプにおける発光特性も維持される。

5

一般に、酸化物蛍光体において、その元素組成として、Eu や Mn など、複数の価数を取り得る発光中心金属が含まれているものが優れた発光特性を有している。特に、ユーロピウムで付活した酸化物蛍光体、特にユーロピウムで付活したアルカリ土類金属アルミン酸蛍光体は、真空
10 紫外領域に対して高い発光効率を示すが、これらは経時的に発光特性が変化しやすい。

従って、この種の酸化物蛍光体に本発明を適用すれば、得られる効果が大きい。

このタイプの酸化物蛍光体においては、表面近傍領域における発光中心金属の平均価数を、前内部領域における発光中心金属の平均価数と比べて大きくなるようにすれば、表面近傍領域が選択的に改質され、発光特性の経時変化が抑えられる。
15

特に、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_y\text{Eu}_z\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ($0.05 \leq x \leq 0.40$ 、 $0 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.30$ 、 $x - y \leq z$) で表わされる酸化物蛍光体は、真空紫外領域に対して高い発光効率を示し、PDP
20 や無水銀蛍光ランプに一般的に用いられているが、経時的に変化しやすく、本発明を適用することによって大きい効果が得られる。ここで、粒子表面近傍におけるユーロピウム濃度を z' とするとき、 $z \leq z' \leq 5z$ の関係を満たし、2 価ユーロピウム率が、粒子全体で 60% 以上 95%
25 以下、表面近傍領域で 5% 以上 30% 以下に設定することが好ましく、更に 10% 以上 20% 以下に設定することが好ましい。

本発明の蛍光体処理方法において、以下のようにするのが好ましい。

反応性の高いガス雰囲気を形成する際に、反応ガスを含むガスを励起

させることによって、プラズマ状態のガス雰囲気を形成すると、励起された状態が持続するので、優れた改質効果が期待できる。

反応性の高いガス雰囲気を形成する際に、大気圧に近い状態で形成すれば、減圧する必要がないので、処理のスループットが高くなる。従って、処理時間を短縮したり、コストを低減するのに有利である。

反応性の高いガス雰囲気を形成するには、導入されたガスに対してエネルギーを加えることによってガスを一定の反応状態に励起させればよい。

この場合、導入されたガスに対してエネルギーを加える場所と、反応性の高いガス雰囲気に蛍光体を晒す場所とが離れていれば、処理しようとする蛍光体にダメージが及ばない。

例えば、反応ガスを含むガスを、処理器内に導入し、当該処理器内に導入された導入ガスに対してエネルギーを加えて励起させ、当該処理器から押し出すことによって、処理器の外部に、反応性の高いガス雰囲気を形成すればよい。

導入されたガスにエネルギーを加える具体的な方法として、導入ガスに対して紫外線を照射する方法が挙げられる。この方法によれば、低温でも反応性の高いガスを形成できる。

導入ガスに対して紫外線を照射する際には、蛍光体の表面に紫外線を照射させることなく行なうことが好ましい。

また、エネルギーを加える具体的な方法として、導入ガスに対して高周波電圧を印加して放電させることによって励起させる方法も挙げられる。

反応性の高いガス雰囲気に蛍光体を晒すときに、蛍光体を加熱した状態で行えば、蛍光体とガスとの反応を促進させることができる。ただし、加熱温度は、300℃以下とすることが好ましく、100℃以下とすることがより好ましい。

導入ガスには、酸素分子が含ませ、導入ガスを励起させることによってオゾンまたは単原子酸素を形成すれば、蛍光体結晶の表面近傍におい

て、結晶欠陥を補償し、結晶性の良いものに改質することができる。これにより結晶欠陥による劣化要因を排除し、経時変化の少ない蛍光体を実現できる。

5 複数種類の蛍光体を、形成した反応雰囲気中含浸させる際に、種類ごとに蛍光体の処理方法を変えながら行なってもよい。蛍光体の劣化要因は、蛍光体の種類によらず一律というわけではなく、蛍光体の種類ごとに異なるので、導入ガスの種類等の処理条件を変えることによって、各蛍光体の劣化要因に適合した処理を行なうことができる。

10 例えば、照明装置や画像表示装置では、複数種類の蛍光体がいられることが多いが、蛍光体の種類ごとに、処理方法を異ならせて、各蛍光体の劣化要因に適合した処理を行なうことが、装置として発光特性を維持する上で、すなわち各色のバランスを長く維持する上で望ましい。

15 図面の簡単な説明

図1は、実施の形態1において、蛍光体を処理するのに用いる蛍光体処理装置の構成を示す図である。

図2は、被処理物22の蛍光体層23を拡大した図、並びに蛍光体層23を構成する蛍光体粒子100の構成を模式的に示す図である。

20 図3は、基板上の各色蛍光体層を改質処理する一例を示す図である。

図4は、蛍光体処理を繰り返す回数を変えて、劣化試験前と劣化試験後の色度色度 y を測定した結果を示す特性図である。

図5は、実施の形態2で使用する蛍光体処理装置の構成を示す図である。

25 図6は、基板の加熱温度を変えて改質処理を施し、劣化試験したときの色度 y 値の変化を測定した結果を示す図である。

図7は、基板の加熱温度を変えて改質処理を施し処理後の発光強度を測定した結果を示す特性図である。

図8は、実施の形態3で使用する蛍光体処理装置の構成を示す図であ

る。

図 9 は、一般的な A C 駆動形式の面放電型 P D P の構成を示す概略断面図である。

5 発明を実施するための最良の形態

以下、実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

〔実施の形態 1〕

本実施の形態では、原料ガスを導入し、高周波電圧を印加して放電させることにより励起させて、反応性の高い活性化ガスの雰囲気を形成し、
10 形成した反応雰囲気に蛍光体を晒すことによって蛍光体粒子の表面近傍領域を改質する。

ここで、「反応ガス」は、励起されることによって、蛍光体粒子に対する反応性に富んだガスとなる性質を有するガスであって、具体的には、酸素、ハロゲン、ハロゲン化合物からなるガス、カルコゲン化合物から
15 なるガスなどを指す。

＜蛍光体処理装置＞

図 1 は、本実施の形態において、蛍光体を処理するのに用いる蛍光体処理装置の構成を示す図である。

図 1 に示すように、当該蛍光体処理装置において、接地電極 1 5 及び
20 高電圧電極 1 6 の間に、原料ガス 1 4 を励起させるための反応容器 1 7 が設けられ、当該反応容器 1 7 に隣接して被処理物 2 2 を搬送する可動式のステージ 2 4 が設置されている。

被処理物 2 2 は、基板 2 2 a 上に、酸化物蛍光体を塗布して蛍光体層 2 3 が形成されたものである。例えば、青色蛍光体である ($\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、略して B A M) をバインダーと混合し、石英からなる
25 基板 2 2 a 上に塗布して被処理物 2 2 を作製することができる。

高電圧電極 1 6 には高周波電源 2 1 が接続されている。

反応容器 1 7 は誘電体材料からなり、接地電極 1 5 および高電圧電極 1 6 から絶縁された構造となっている。この反応容器 1 7 には、反応ガ

スを含む原料ガス 14 を導入するガス導入口 18、励起されたガスを排出する排出口 19 が設けられている。ここでは反応容器 17 として石英管を用いる。

上記高周波電源 21 を駆動することによって、反応容器 17 内に導入
5 されるガスに高周波電界が印加される。

原料ガス 14 として、反応ガスを単独で用いてもよいが、反応ガスに、希ガスあるいは不活性ガスを混合したものをを用いることが好ましい。

ここで、希ガス (Rare gas) というのは、ヘリウム (He)、ネオン (Ne)、
10 アルゴン (Ar)、クリプトン (Kr)、キセノン (Xe)、ラドン (Rn) のことである。また、不活性ガスには、上記希ガスの他に、N₂ も含まれる。

導入される原料ガスに希ガスが含まれていると、反応容器 17 内において放電が発生するのに寄与する。また、反応ガスを単独で用いると、
15 蛍光体がプラズマダメージを受けやすいが、不活性ガスを混合したものを原料ガスとして用いると、蛍光体が受けるプラズマダメージを緩和できる点で好ましい。

反応容器 17 内は、加圧あるいは減圧してもよいが、加圧・減圧装置を用いずに、大気圧近傍で処理することができる。反応容器 17 内の圧力範囲としては、1 kPa ~ 10 MPa の範囲が好ましく、更に 10 kPa
20 a ~ 110 kPa の範囲が好ましい。

可動式のステージ 24 は、被処理物 22 を基板 22a の主面に沿って任意の方向に搬送でき、被処理物 22 の表面上を排出口 19 がスキャンできるようにになっている。

25

<蛍光体の処理方法及びその効果>

上記の蛍光体処理装置を用いて、被処理物 22 を処理する方法について説明する。

反応容器 17 の導入口 18 に原料ガス 14 を導入すると共に、高周波

電源 2 1 を駆動させる。

また、ステージ 2 4 上に被処理物 2 2 を載せて、排出口 1 9 が被処理物 2 2 の表面上をスキャンするように搬送する。

5 これによって、原料ガス 1 4 は、反応容器 1 7 内を流通しながらエネルギーが付与され（すなわち高周波電界が印加され）て励起されて活性化され、排出口 1 9 から流出される。図 1 中の符号 2 0 は、活性化されたガスである。そして、この活性化ガス 2 0 に蛍光体層 2 3 が晒されるが、

10 活性化ガス 2 0 は、反応しやすい状態となっているので、蛍光体層 2 3 を構成する各蛍光体粒子の表面に接触して、蛍光体粒子の表面近傍領域と反応する。特に結晶欠陥部分は反応しやすく、この反応によって、蛍光体粒子の表面近傍領域における結晶性が向上する。活性化ガス 2 0 は各蛍光体粒子の表面近傍領域に含浸される。

15 図 1 では、反応容器 1 7 に導入する原料ガスとして、反応ガスとしての酸素に、放電に寄与する希ガスとしての H e、及びプラズマダメージを緩和する不活性ガスとしての A r を加えた混合ガスを用いた例を示している。

20 図 2 は、被処理物 2 2 の蛍光体層 2 3 を拡大した図、並びに蛍光体層 2 3 を構成する蛍光体粒子 1 0 0 の構成を模式的に示す図であって、処理後における構成を示している。

図 2 に示されるように、蛍光体層 2 3 には、多数の蛍光体粒子 1 0 0 が含まれている。また、活性化ガス 2 0 には、原料ガス 1 4 を構成する成分（H e, A r, O₂）の他に、活性化された酸素（O）が含まれている。

25 このとき、活性化ガス 2 0 が、当該表面近傍領域に存在する結晶欠陥部分と反応するとともに、蛍光体粒子 1 0 0 の表面近傍領域に炭素原子が存在している場合、活性化された酸素原子（O）やオゾン（O₃）が、ラジカル反応等によりその炭素原子と結合して二酸化炭素等となり、蛍光体粒子 1 0 0 の表面や周囲から炭素が排除される。

よって、処理後の蛍光体粒子は、表面近傍領域の結晶欠陥が少ないので、発光特性の経時的な劣化が抑えられる。

- また、蛍光体粒子の表面近傍領域には、蛍光体の合成時にできた不純物や、蛍光体層を形成する工程などで含まれた不純物が存在すると、その不純物が蛍光体の経時変化を促す要因となる場合もあるが、活性化ガス20と蛍光体粒子が接触することによって、不純物が活性化ガスと反応して排除されるという効果も期待できる。

- 原料ガス14に、反応ガスとしてフッ素を含むガス（フッ化ガス）を含ませてもよい。その場合、原料ガス14におけるフッ素を含むガスの含有率は0.1～10体積%の範囲内が好ましい。

- この場合、上記の効果に加えて、改質部102にフッ素化合物が形成される。そして、このフッ素化合物によって、蛍光体粒子の表面に撥水性層が形成されるので、蛍光体への水分吸着が抑制され、これによる蛍光体の経時変化も抑制される。

なお、原料ガス14の蒸気圧が常温で低い場合には、加熱して蒸気圧が高い状態にしてから反応容器17に導入してもよい。この場合の導入ガスの加熱温度は、50～600℃の範囲とすることが好ましい。

- また、活性化ガスと蛍光体との反応を促進する機構として、例えばステージ24を加熱ヒータを設置して、蛍光体層23を活性化ガス20に晒す処理を行なう時、或は処理の前、或は処理の後で、蛍光体層23を100～300℃の範囲で加熱することによって、反応を促進することができる。

- また、例えばステージ24に電圧を印加する機構を設け、蛍光体層23を活性化ガス20に晒すときに、蛍光体層23を正または負に帯電させて、活性化ガス20中のイオンを蛍光体層23に引き寄せせるようにしても、反応を促進することができる。

<改質された蛍光体粒子の構成と効果>

上記のように処理された蛍光体粒子は、図2に示すように、粒子内部領域には、活性化ガスで改質されていない非改質部101が存在し、表面近傍領域には、活性化ガスで改質された改質部102が存在している。

- 5 処理時に、反応ガスとして酸素を用いた場合には、非改質部101を構成する元素と改質部102を構成する元素の種類は同様であるが、改質部102の方が非改質部101と比べて、より酸化された元素組成となっている。反応ガスとして、ハロゲン、ハロゲン化合物からなるガス、カルコゲン化合物からなるガスを用いた場合は、これらの元素が改質部
- 10 102に含有される。

改質部102においては、上述のように、処理前と比べて結晶欠陥が少なく、結晶状態が良好になっている。

- 従って、処理された蛍光体粒子100を表示素子やランプの蛍光体層に用いると、蛍光体層の経時劣化を抑制する効果が得られる。特に、P
- 15 DPや無水銀蛍光ランプのように、真空紫外線で励起発光する蛍光体層を備えたものでは、蛍光体粒子の表面近傍領域だけが発光に寄与するので、上記のように処理された蛍光体粒子100を用いることによって、十分に経時劣化を抑制する効果が得られる。

- 20 改質部102の厚みdについては次のように考察される。

改質部102の厚みd（粒子表面からの改質深度）は、蛍光体粒子を活性化ガス20に晒す時間によって調整可能であって、当該時間が長いほど厚みdが大きくなる。

- ところで、PDPに用いられる蛍光体は、主に真空紫外光によって励
- 25 起される蛍光体であって、蛍光体粒子の表面から深さ数十nm程度までの範囲が励起発光される領域である。ただし、この蛍光体の発光領域の深さも経時的にある程度変化する。その点から、蛍光体粒子100における改質部102の深さdは、励起発光領域の深さ以上とし、十分に大きく設定することが、蛍光体の発光特性の経時変化を抑制する上で好ま

しい。

一方、改質部 102 の深さ d を大きくするには、蛍光体粒子を活性化ガスに長時間晒す必要があるので、改質部 102 の深さ d が大きいほど処理コストが高くなる。

- 5 以上の点から、改質部 102 の厚み d としては、 $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $2\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ の範囲がより好ましい。

- 10 なお、改質部 102 の深さ d は、活性化ガスに晒す時間だけでなく、原料ガスの成分（不活性ガスと反応ガスの割合）や、高周波電界の電圧や周波数によっても調整することができる。例えば、原料ガスにおける反応ガスの割合を高めると、改質部 102 の深さ d は大きくなる。

従って、これらの条件を組み合わせ、改質部 102 の厚み d を好ましい範囲に調整すればよい。

- 15 また、改質部 102 を有する蛍光体粒子 100 は、蛍光体層 23 における表面領域から内部まで全体的に存在させてもよいが、蛍光体層 23 に表面側から紫外線を照射するとき実際に励起発光する領域は、主として蛍光体層 23 の表面領域であって、内部領域はあまり励起発光しない。従って、蛍光体層 23 の表面近傍だけを活性化ガスに晒して、内部領域よりも表面近傍領域に改質部 102 を有する蛍光体粒子 100 を多
20 く偏在させてもよく。その場合も蛍光体層 23 の経時劣化を抑制する効果を十分に得ることができる。

<改質処理における好ましい形態>

- 25 原料ガス 14 の種類、ガス流量、ガス温度、印加する高周波電界の周波数や強度などの条件によって、ガスが励起される状態も変わると考えられるが、活性化ガス 20 がプラズマ状態になるように、これらの条件を調整することが蛍光体粒子を改質効果を得る上で好ましい。これは、ガスがプラズマ状態になると、反応ガスが励起された状態のまま保つことができるので、反応ガスが励起された状態のまま蛍光体表面に晒され

るからである。

高周波電源 2 1 で印加する高周波電力は、電圧を 1 0 V ~ 1 0 0 0 0 V の範囲内にし、周波数を数キロヘルツ (k H z) ~ 数十ギガヘルツ (G H z) の範囲内にすることが好ましい。

- 5 蛍光体粒子が受けるプラズマダメージを低減させるために、上述したように、原料ガスに A r のような不活性ガスを混合することが望ましい。ただし、反応ガスの電子移動度が、放電用に用いる希ガス (H e) の電子移動度よりも小さい場合は、A r のような不活性ガスを混合しなくても、蛍光体受けるプラズマダメージを小さく抑えることができる。
- 10 また、蛍光体粒子が受けるプラズマダメージを低減させるために、原料ガス 1 4 に高周波電力を印加する場所と、活性化ガス 2 0 に蛍光体を晒す場所とは、別々であることが好ましい。その点、上記の蛍光体処理装置においても、反応容器 1 7 内で原料ガス 1 4 に高周波電力が印加され、反応容器 1 7 の外で活性化ガスに蛍光体が晒されるので、高周波電
- 15 圧が蛍光体に直接印加されることはなく、また、プラズマ放電空間に蛍光体が曝されることもないので、プラズマダメージが小さく抑えられる。

- 蛍光体層 2 3 を活性化ガス 2 0 に晒す方式としては、被処理物 2 2 全体を包むように活性化ガス 2 0 の雰囲気を広範囲にわたって形成してもよいが、被処理物 2 2 の面積が広い場合、活性化ガス 2 0 の雰囲気を
- 20 広く形成する必要がある、そのための時間もかかる。

- これに対して、上記蛍光体処理装置のように、排出口 1 9 から活性化ガスを蛍光体層 2 3 の一部分に当てながら蛍光体層 2 3 の表面に沿ってスキャンさせる方式で行なえば、処理しようとする蛍光体層 2 3 の面積
- 25 が広い場合であっても、活性化ガス 2 0 の雰囲気を広範囲に形成する必要がない。

また、蛍光体層 2 3 の部分ごとに、活性化ガス 2 0 に晒す時間を調整することができるので、蛍光体層 2 3 の全体にわたって均一的に処理することができる。

また、スキャンする速さ或はスキャン回数を調整することによって、蛍光体粒子 100 における改質部 102 の深さ（すなわち粒子表面からの程度の深さまで改質するか）も調節することができる。

5 〈表示素子の蛍光体層を改質する場合〉

画像表示素子あるいはランプなどの発光素子における蛍光体層を改質する場合について説明する。

10 PDP のようなカラー画像表示素子では、基板上に複数種類の蛍光体層が形成されており、通常、三色（赤色、青色、緑色）あるいはそれ以上の蛍光体層が分離して存在している。上記図 8 に示した PDP でも、背面ガラス基板上に、酸化物蛍光体からなる各色（赤、緑、青）の蛍光体層 9 ～ 11 がストライプ状に設けられている。青色蛍光体としては、BAM 蛍光体が、緑色蛍光体としては $Zn_2SiO_4:Mn$ 、赤色蛍光体としては $(Y_xGd_{1-x})BO_3:Eu$ が、一般的に用いられている。

15 そして、各色蛍光体は、その種類ごとに特有の劣化要因を有する場合があるので、そのような場合、基板上に形成された各色蛍光体層ごとに、個別に改質処理をしても良い。

例えば、青色蛍光体層、緑色蛍光体層、赤色蛍光体層の中で、比較的経時劣化しやすい青色蛍光体層だけに対して上記の処理を行ってもよい。

20 また、PDP に用いられる青色蛍光体、緑色蛍光体、赤色蛍光体の中で、青色蛍光体や緑色蛍光体は、水分によって劣化しやすいが、青色蛍光体は結晶欠陥を減少させることによって水分吸着劣化を抑制することができる。従って、青色蛍光体層に対しては、反応ガスとして酸素を含む原料ガスを用いて蛍光体粒子の表面を酸化処理し、緑色蛍光体層に対しては、反応ガスにフッ素を含む原料ガスを用いて蛍光体粒子の表面をフッ化処理して撥水性を持たせる処理を行なってもよい。

25

上記蛍光体処理装置を用いて、基板上の各色蛍光体層を個別に改質処理する場合、反応容器の排出口 19 の先端を細い筒状にすれば、特定色

の蛍光体層だけを活性化ガス 20 に晒すことができる。

また、図 3 に示すように、赤色、緑色、青色の蛍光体層 9 ~ 11 が、繰り返してストライプ状に形成されている場合、排出口 19 の先端部分を、同色蛍光体層のピッチ合わせて櫛状に分岐させ、複数本の同色蛍光
5 体層（図 3 では、3 本の青色蛍光体層 9）を同時に活性化ガス 20 に晒すようにしてもよい。

また、表示素子の蛍光体層においては、場所によって経時劣化が生じやすいところと生じにくいところがあるので、蛍光体層の中でも経時劣化が生じやすいところでは活性化ガス 20 に晒す時間を長くして、蛍光
10 体粒子における改質部の深さを深くしてもよい。

例えば PDP においては、パネルの中央部分よりも周辺領域では劣化が生じやすい。従って、蛍光体層に活性化ガスを照射する際に、中央領域よりも周辺領域において、照射時間を長くして、蛍光体粒子における改質部の深さを深くしてもよい。

15

一方、照明器具に用いられる蛍光ランプは、一般に内面に蛍光体層を形成したガラス管内に、放電に伴って紫外光を発する物質が封入されて構成されている。このガラス管内には水銀が封入されているものが多いが、無水銀蛍光ランプでは、Xe ガスなどが封入され、封入ガスから真
20 空紫外線によって蛍光体層が励起され、可視光を発光する。

このような蛍光体層を形成したガラス管に対しても、上記処理方法を適用することによって、蛍光体層を改質して、経時変化の少ないランプを作製することができる。

ところで、3 波長型蛍光ランプでは、蛍光体層に、少なくとも赤色蛍
25 光体、緑色蛍光体、青色蛍光体が混合して存在している。

このように複数種の蛍光体が混在する蛍光体層においても、その種類ごとに特有の劣化要因を有する場合があるので、各種蛍光体ごとに特有の劣化要因を排除するように、処理を繰り返して行っても良い。例えば、上述した青色蛍光体を対象とした、反応ガスとして酸素を含む原料ガス

を用いた処理を行い、次に緑色蛍光体層を対象とした反応ガスとしてフッ素を含む原料ガスを用いた処理を行なう。

〈BAM蛍光体を改質する場合〉

本発明は、酸化物蛍光体に対して有効であるが、中でもマンガンイオンや希土類イオンを発光中心に用いた酸化物蛍光体に有効である。

すなわち、このタイプの蛍光体は、高い発光効率を得られるためPDPや3波長蛍光ランプに広く用いられているが、酸素欠損が生じやすく、これが輝度劣化の原因となる。特に、青色蛍光体として用いられているBAMにおいては、経時劣化しやすい。従って、このタイプの蛍光体に対して、上記の表面処理を施すことによって、特に絶大な効果が得られる。

本発明の改質処理をBAM蛍光体に適用する場合について以下に詳述する。

一般的にBAM蛍光体は、 $Ba_{1-x}Sr_yEu_zMgAl_{10}O_{17}$ で表わされ
($0.05 \leq x \leq 0.40$ 、 $0 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.30$ 、 $x-y \leq z$)、ユーロピウム(Eu)が発光中心金属である。

このBAM蛍光体は、青色蛍光体として良好な発光特性を示すが、BAM蛍光体の結晶には多くの結晶欠陥が存在し、この結晶欠陥が色度変化や輝度変化の要因となる。

またBAM蛍光体は、水分によって特に色度変化を引き起こしやすく、輝度劣化も促進される。

従って、BAM蛍光体を、PDPや蛍光ランプの蛍光体層に用いた場合、製造時にBAM蛍光体に水分が付着することにより、色度変化や輝度劣化が生じやすいという問題がある。

このようなBAM蛍光体に対して、上記のように改質処理を行なうと、BAM粒子表面の結晶欠陥が補償される。特に、反応ガスとして酸素を含んだ原料ガスを用いて改質処理を行なうことにより、結晶性が良好となる。これによって、色度変化や輝度劣化の少ないBAM蛍光体の実現できる。

このように改質されたBAM蛍光体において、2価のユーロピウムと3価のユーロピウムとが混在しているが、粒子全体では、ユーロピウム全量（2価のユーロピウムと3価のユーロピウムの合計量）に対する2価ユーロピウムの割合が60%以上95%以下の範囲にあることが好ましいが、表面近傍領域では、ユーロピウム全量に対する2価ユーロピウムの割合は5%以上30%以下の範囲にあることが好ましく、更に10%以上20%以下の範囲にあることが好ましい。

また、フッ素原子を含む原料ガスを用いれば、BAM蛍光体への水分吸着が抑制されるので、BAM蛍光体の色度変化や輝度劣化が抑制される。

<実験>

石英基板上にBAM蛍光体を塗布して蛍光体層を形成し、反応ガスとしての酸素に、He及びArを加えた混合ガスを原料ガスとして用いて、改質処理を繰り返し施した。

た。そして、処理を繰り返す回数を0回、5回、10回、15回、20回とした各測定試料を作製した。

作製した各測定試料について、管状路を用いて450℃程度で加湿雰囲気中に晒すことによって高温加湿雰囲気中で劣化試験を行ない、劣化試験前と劣化試験後の色度色度yを測定した。

「色度y」は、CIE表色系による2次元色空間を示すxy色度座標のy値のことである。

青色蛍光体が劣化するのに伴って、x値の変化は小さいのに対してy値の変化が大きいので、このy値を評価対象とすることとした。

図4はその結果を示す特性図である。この結果から、蛍光体に対して処理を行なうことによって蛍光体の色度劣化が抑えられることがわかる。また処理回数が増えるに従い、蛍光体の色度劣化が小さくなっていることもわかる。

<変形例>

以下、本実施形態の蛍光体処理装置及び処理方法にかかる変形例について説明する。

5 *上記処理方法では、基板22a上に形成された蛍光体層23を処理する例を示したが、蛍光体粒子を粉体の状態で処理してもよい。例えば、
5 蛍光体粒子のバルクをトレイに載せて、これをステージ24上に置いて処理してもよい。

10 *上記処理方法では、被処理物22を載せたステージ24を移動させることによって、蛍光体層の表面上を排出口19がスキャンするようとしたが、ステージ24を移動させる代わりに反応容器17の排出口1
10 9を移動させてもよいし、ステージ24と排出口19を共に移動させても良い。

*原料ガス14のもとになる反応ガス、希ガス、不活性ガスは、必ずしも常温でガス状である必要はなく、液体あるいは固体であってもガス状にできるものであればよい。

15 例えば、反応ガス（酸素、ハロゲン、ハロゲン化合物、フッ化ガスなど）を溶解した液体に、不活性ガスをバブリングして流入することによって、反応ガスと不活性ガスとが混合された原料ガスを得ることもできる。

20 *上記処理方法では、被処理物22の蛍光体層23を改質処理するのに、蛍光体処理装置を用いて活性化ガスに晒したが、反応ガス（酸素、ハロゲン、ハロゲン化合物、フッ化ガスなど）を溶解した液体を、蛍光体層23の表面に塗布することによっても、蛍光体層23中の蛍光体粒子の表面近傍領域を改質することができる。

25 [実施の形態2]

本実施の形態でも、上記実施の形態1と同様に、導入される原料ガスにエネルギーを加えて励起させて活性化ガスを生成し、その活性化ガスに蛍光体を晒すことによって、蛍光体粒子の表面近傍領域を改質する。

ただし、実施の形態1では、原料ガスに高周波電力を印加して励起さ

せたのに対して、本実施形態では、原料ガスに紫外線を照射することによって励起させる。

＜蛍光体処理装置の構成＞

図5は本実施形態で使用する蛍光体処理装置の構成を示す図である。

- 5 この蛍光体処理装置において、原料ガスを導入して励起させるための反応容器31が設けられている。

この反応容器31には、原料ガスとしての酸素ガスを導入する酸素導入口32及び窒素ガスを導入する窒素導入口33が設けられ、使用後のガスを排気するための排気口34が設けられている。

- 10 また、反応容器31の中には、被処理物35を載置するステージ37、及び導入された原料ガスに紫外線38を照射する紫外線ランプ39が設置されている。

ステージ37は、温度制御装置40によって所望の温度に加熱できるようになっている。また、紫外線ランプ39は、例えばXeエキシマラ

- 15 ンプであって、紫外線ランプ制御装置41によって駆動制御される。

被処理物35は、実施の形態1で用いた被処理物22と同様、基板上に蛍光体層36が形成されたものである。

＜蛍光体処理方法＞

上記蛍光体処理装置を用いて、蛍光体層36を処理する方法について

- 20 説明する。

窒素導入口33より窒素ガスを十分に供給した後、温度制御装置40によりステージ37を所定温度（例えば30.0℃）に加熱する。所定温度に到達したら、窒素ガスの供給を停止し、酸素導入口32より酸素ガスを導入する。例えば、酸素ガスの流量を1L/分程度とし、温度が飽和してから30分間導入する。導入された窒素ガス及び酸素ガスは、排

- 25 気口34から排出される。

反応容器31内に酸素ガスが十分に行き渡ったら、紫外線ランプ制御装置41で紫外線ランプ39を駆動し、導入された酸素ガスに紫外光を照射する。これによって、酸素ガスが励起されてオゾン（O₃）及び酸素

原子（O）を含む活性化ガスが生成される。そして、生成された活性化ガスに蛍光体層 36 が晒されることによって、実施の形態 1 で説明したのと同様に蛍光体粒子の表面近傍領域が改質処理される。紫外線照射時間は、例えば 30 分とする。

- 5 その後、酸素ガスの導入を停止して、窒素ガスを反応容器 31 内に導入し、ステージ 37 を室温まで冷却する。

反応ガスを導入する形態として、上記のように、温度が一定になってから酸素ガスを供給すれば、良好な特性の蛍光体を、短時間で安定して歩留まりよく作製できる。

- 10 ただし、温度を上昇させながら酸素ガスを供給してもよい。反応ガス中で、室温から 300℃程度の高温まで徐々に温度を上昇させていくことにより、反応速度をゆるめて表面の結晶欠陥を埋め、かつ Eu の酸化による輝度劣化を緩和できる。

- 15 また、酸素ガスと窒素などの不活性ガスとを共に導入することによって、反応速度を緩和させてもよい。

<改質された蛍光体粒子の構成と効果>

このように改質処理された蛍光体粒子は、上記実施の形態 1 で説明した蛍光体粒子 100 と同様の特徴を備え、粒子内部領域に非改質部 101 が存在し、表面近傍領域には改質部 102 が存在する。

- 20 そして、蛍光体粒子 100 と同様の効果を奏し、蛍光体粒子の表面近傍領域の結晶性を向上すると共に、蛍光体粒子の表面や周囲から炭素が排除されるので、処理前の蛍光体粒子と比べて発光特性の経時変化が抑えられる。

- 25 実施の形態 1 で説明したのと同様に、無水銀蛍光ランプなどの照明装置や PDP などの画像表示装置における蛍光体層の改質に適用できる。

例えば、PDP を作製する場合、背面ガラス基板上に各色蛍光体層を形成した後、この背面ガラス基板を上記蛍光体処理装置のステージ 37 上に設置して、蛍光体層を改質処理すれば、経時劣化の少ない PDP を

作製することができる。

また、本実施形態においても、背面ガラス基板上に形成した青色蛍光体層、緑色蛍光体層、赤色蛍光体層の中で、比較的経時劣化しやすい青色蛍光体層だけに上記の処理を行ってもよい。

5

〈紫外線による酸素ガスの励起〉

酸素ガスに紫外線が照射されることによってオゾンや酸素原子が生成される機構について説明する。

反応容器 17 に導入した酸素 (O_2) に紫外線の中でも、オゾン発生線
10 とよばれる短い波長 (1849 オングストローム) の光線を照射すると、
酸素分子 (O_2) が解離して酸素原子 (O) が 2 個生じる。そして、この
酸素原子 (O) が他の酸素分子 (O_2) と結合してオゾン (O_3) が生成
される。

また、オゾンを分解する波長 (2537 オングストローム) の光線が
15 照射されると、上記分解反応で生じた酸素原子 (O) がオゾンと反応し
てオゾンを分解し、更に単原子の酸素を生成する。

このような機構からして、紫外線ランプ 39 として、オゾンが生成さ
れる波長 (1849 オングストローム) の光を出す Xe エキシマランプ
20 と、オゾンを分解する波長 (2537 オングストローム) の光を出す X
e エキシマランプとを並列して設けることによって、反応性の高い活性
化ガスが生成される

本実施形態のように、導入される反応ガスに対して紫外線を照射する
方法を用いても、比較的容易に、ガスを励起させて活性化させることが
25 できる。また、低温プロセスでガスを励起させることができるので、処
理時間を短くすることができ処理コストも低くできる。

なお、上記処理方法では、蛍光体層 36 を活性化ガスに晒すときにス
テージ 37 を加熱することによって、蛍光体と活性化ガスとが加熱状態

になっているので、蛍光体粒子の改質処理が促進される。

また、上記図 5 の蛍光体処理装置のように紫外線ランプ 3 9 と蛍光体層 3 6 とが対向配置されている場合、紫外線ランプ 3 9 から照射される紫外線 3 8 は、酸素ガスにある程度吸収されるが、一部は蛍光体層 3 6 の表面に到達し、この紫外線によって蛍光体層 3 6 が劣化する。

従って、紫外線ランプ 3 9 から照射される紫外線 3 8 が蛍光体層 3 6 に直接照射されないようにすることが好ましい。

例えば、被処理物 3 5 上に紫外線 3 8 を遮蔽するシャッターを設けておいて、紫外線ランプ 3 9 が駆動しているときだけシャッターを閉じて
もよいし、或は、紫外線 3 8 を遮蔽するセラミック板を、蛍光体層 3 6 から間隔を開けて設けてもよい。

〔実験〕

B A M 蛍光体に対して、次のように、いろいろな加熱温度下で改質処理を施して、測定試料を作製した。

石英基板上に B A M 蛍光体を塗布して蛍光体層を形成した試料を、市販のオゾン発生器の反応容器内に設置し、基板を加熱した。基板が所定の温度に到達するまでは窒素を流し、温度が飽和してから 3 0 分間は酸素を流量 1 L / 分程度で流し、酸素を十分に行き渡らせ、紫外光を 3 0 分程度照射してオゾンを発生させた。その後、反応容器内を窒素で置換して冷却した。

なお、基板の加熱温度は、3 0 0 ℃までの範囲内でいろいろな値に設定した。

改質処理を施す前及び後で、発光強度を測定した。

また、改質処理した各測定試料について、管状路を用いて 4 5 0 ℃程度で蛍光体層を加湿雰囲気中に晒すことによって加速劣化させ、劣化試験前と劣化試験後の色度 y を測定した。

図 6 は、この結果を示す特性図であって、加熱温度ごとに劣化試験前後における色度 y の値を示している。

図 6 において横軸は処理時の加熱温度、縦軸は測定した色度 y を示し

ている。図中、破線は劣化試験前、実線は劣化試験後の色度 y 値である。

処理時の加熱温度が高いものほど、劣化試験後における色度 y 値は低く、加熱温度が 300°C のものでは、劣化試験の前後で色度 y の変化がほとんどなく、初期値（劣化試験前）と同等の色度 y が得られている。

- 5 これは、処理時の加熱温度が高いほど、蛍光体の色度 y 劣化が少ないことを示している。これは加熱温度が高いほど、蛍光体粒子の表面近傍領域における反応が加速され、短時間で蛍光体表面の酸素欠損が埋められるためと考えられる。

- 10 図 7 は、処理時の加熱温度ごとにおける処理後の発光強度を示す特性図であって、横軸は処理時の加熱温度、縦軸は発光強度比を示している。この発光強度比は、処理していない初期の蛍光体の輝度を初期値 100 として、その輝度に対する比で表わしている。

- 15 図 7 の結果から、処理温度が高いほど、処理後の発光強度が低いことがわかる。これは、処理温度が高いほど、発光中心金属である Eu の酸化が進むためと考えられる。一方、処理温度を低く、特に 100°C 以下で処理すると、処理に伴う発光強度の低下がほとんどないことがわかる。

- 20 このような実験結果からして、処理温度を低く設定すると共に、単原子酸素が浅く侵入するように反応の速度を低下させ、且つ、処理時間を長くすれば（例えば 100°C で 6 時間程度処理すれば）、 Eu の酸化を防止して輝度を保ちながら、色度 y の経時劣化が少ない蛍光体とすることができる。

なお、処理温度を 300°C 程度と高くした場合でも、処理時間を 30 分以下に短くすれば、発光強度の低下を抑えながら色度 y の劣化が少ない蛍光体を形成することができる。

25

〔実施の形態 3〕

本実施の形態は、上記実施の形態 2 と同様であるが、反応ガスとして、酸素ガスに加えてフッ素原子を含むガスも用いる点が異なっている。

図 8 は、本実施形態にかかる蛍光体処理装置の概要を示す図である。

この蛍光体処理装置は、上記図 5 に示した蛍光体処理装置と同様の構成であるが、反応容器 3 1 には、原料ガスの導入口として、酸素導入口 3 2 及び窒素導入口 3 3 に加えてフッ化ガス導入口 4 2 が設けられている。

- 5 上記蛍光体処理装置を用いて、被処理物 3 5 の蛍光体層 3 6 を処理する方法について説明する。

窒素導入口 3 3 より窒素ガスを十分に供給した後、温度制御装置 4 0 によりステージ 3 7 を所定温度（例えば 1 5 0℃）に加熱する。所定温度に到達したら、窒素ガスの供給を停止し、酸素導入口 3 2 より酸素ガスを導入すると共に、フッ化ガス導入口 4 2 よりフッ化ガスを導入し、
10 酸素とフッ化ガスの混合ガスを反応容器 1 7 内に導入する。

フッ化ガスの具体例としては、 CF_4 、 SF_6 、 CHF_3 、 NF_3 が挙げられる。

- 15 フッ化ガスとして CF_4 を用いる場合、酸素ガスと CF_4 の流量体積比を、酸素： CF_4 = 1：1 程度とすればよい。

反応容器 3 1 内に酸素ガス及びフッ化ガスが十分に行き渡ったら、紫外線ランプ制御装置 4 1 で紫外線ランプ 3 9 を駆動し、導入された酸素ガス及びフッ化ガスに紫外光を照射する。これによって、酸素ガスが励起されてオゾン (O_3) 及び酸素原子 (O) が生成され、これと並行して、
20 フッ化ガスが励起されてフッ素原子 (F) が生成される。

この結果、オゾン (O_3)、酸素原子 (O)、フッ素原子 (F) を含む活性化ガスが生成され、この活性化ガスに蛍光体層 3 6 が晒され、実施の形態 2 と同様に、蛍光体粒子の表面近傍領域における結晶欠陥が補償されるが、更に、蛍光体粒子の表面近傍領域がフッ素原子が反応して、
25 蛍光体粒子の表面に撥水性層が形成される。

その後、酸素ガス及びフッ化ガスの導入を停止して、窒素ガスを反応容器 3 1 内に導入し、ステージ 3 7 を室温まで冷却する。

本実施形態の処理方法で処理された蛍光体粒子は、蛍光体粒子の表面

近傍領域における結晶性が良好となるのに加えて、蛍光体への水分吸着が抑制され、これによる蛍光体の経時変化も抑制される。

また、オゾン、単原子酸素だけでなく、フッ素原子も、蛍光体の粒子表面近傍領域に存在する不純物を取り除く効果がある。

- 5 いうまでもなく、本実施の形態の処理方法も、無水銀蛍光ランプなどの照明装置やPDPなどの画像表示装置における蛍光体層の改質に適用できる。

産業上の利用可能性

- 10 以上説明したように、本発明によれば、蛍光体層の経時劣化を抑えることができるので、長寿命の照明器具及びPDPを作製するのに利用できる。

請求の範囲

1. 粒子の表面近傍領域が改質されて、

当該表面近傍領域の元素組成は、粒子の内部領域の元素組成と比べて、

5 より酸化された状態となっていることを特徴とする酸化物蛍光体。

2. 蛍光体の元素組成には、複数の価数を取り得る発光中心金属が含まれ、

10 前記表面近傍領域における発光中心金属の平均価数が、前記内部領域における発光中心金属の平均価数と比べて大きいことを特徴とする請求項1記載の酸化物蛍光体。

3. 発光中心としてユーロピウムを含むアルカリ土類金属アルミン酸蛍光体であって、

15 前記表面近傍領域におけるユーロピウムの平均価数が、前記内部領域におけるユーロピウムの平均価数と比べて大きいことを特徴とする請求項2記載の酸化物蛍光体。

4. 前記酸化物蛍光体は、

20 粒子全体における元素組成が、実質的に $Ba_{1-x}Sr_yEu_zMgAl_{10}O_{17}$ ($0.05 \leq x \leq 0.40$ 、 $0 \leq y \leq 0.25$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.30$ 、 $x - y \leq z$) であって、

粒子全体においては、ユーロピウム全量に対する2価ユーロピウムの割合が60%以上95%以下であって、

25 表面近傍領域では、ユーロピウム全量に対する2価ユーロピウムの割合が5%以上30%以下であることを特徴とする請求項3記載の酸化物蛍光体。

5. 粒子の表面近傍領域が改質されて、

当該表面近傍領域での元素組成には、粒子の内部領域での元素組成と比べて、ハロゲン又はカルコゲンが多く含まれていることを特徴とする酸化物蛍光体。

5 6. 前記表面近傍領域には、ハロゲン元素又はカルコゲン元素が化学結合していることを特徴とする請求項5記載の酸化物蛍光体。

7. 前記表面近傍領域には、
フッ素が結合していることを特徴とする請求項6記載の酸化物蛍光体。

10

8. 請求項1または5記載の酸化物蛍光体からなる蛍光体膜を備える発光素子。

9. 請求項1または5記載の酸化物蛍光体が、前記蛍光体膜の内部領
15 域よりも表面近傍領域に多く偏在していることを特徴とする請求項8記載の発光素子。

10. 請求項1または5記載の酸化物蛍光体からなる蛍光体層を備えるプラズマディスプレイパネル。

20

11. 請求項1または5記載の酸化物蛍光体からなる蛍光体層を備える無水銀ランプ。

12. 反応ガスを含むガスを励起させることによって、反応性の高い
25 いガス雰囲気を形成し、当該ガス雰囲気に蛍光体を晒すことによって、
蛍光体粒子の表面近傍領域を選択的に改質することを特徴とする蛍光体処理方法。

13. 前記反応性の高いガス雰囲気が、プラズマ状態のガス雰囲気

であることを特徴とする請求項 1 2 記載の蛍光体処理方法。

1 4. 前記反応性の高いガス雰囲気を形成する際に、
大気圧近傍の圧力で行なうことを特徴とする請求項 1 2 記載の蛍光体
5 処理方法。

1 5. 前記反応ガスを含むガス対して、エネルギーを加えることによ
って励起させることを特徴とする請求項 1 2 記載の蛍光体処理方法。

10 1 6. 前記反応ガスを含むガスに対して紫外線を照射することによ
って励起させることを特徴とする請求項 1 5 記載の蛍光体処理方法。

1 7. 前記反応ガスを含むガスに対して紫外線を照射する際に、
前記蛍光体の表面に紫外線を照射させることなく行なうことを特徴と
15 する請求項 1 6 記載の蛍光体処理方法。

1 8. 前記反応ガスを含むガスに対して高周波電圧を印加して放電
させることによって励起させることを特徴とする請求項 1 5 記載の蛍光
体処理方法。

20

1 9. 前記反応ガスを含むされたガス対してエネルギーを加える場
所と、前記反応性の高いガス雰囲気に蛍光体を晒す場所とが、離れてい
ることを特徴とする請求項 1 5 記載の蛍光体処理方法。

25 2 0. 前記反応ガスを含むガスを、処理器内に導入し、当該処理器
内に導入された導入ガスに対してエネルギーを加えて励起させ、当該処
理器から押し出すことによって、

当該処理器の外部に、反応性の高いガス雰囲気を形成することを特徴
とする請求項 1 2 記載の蛍光体処理方法。

2 1 . 前記反応性の高いガス雰囲気中に蛍光体を晒す際に、
当該蛍光体を 3 0 0 ℃ 以下で加熱した状態で行なうことを特徴とする
請求項 1 2 記載の蛍光体処理方法。

5

2 2 . 前記反応ガスには、酸素分子が含まれており、
前記反応ガスを励起させることによってオゾンまたは単原子酸素を形
成することを特徴とすることを特徴とする請求項 1 2 記載の蛍光体処理
方法。

10

2 3 . 前記反応ガスには、フッ化ガスが含まれていることを特徴と
する請求項 1 2 記載の蛍光体処理方法。

2 4 . 前記蛍光体処理方法では、

15

複数種類の蛍光体を処理し、

前記反応性の高いガス雰囲気を形成する条件、及び蛍光体を反応雰
囲気に晒す条件の中、少なくとも一方の条件を蛍光体の種類ごとに変える
ことを特徴とする請求項 1 2 記載の蛍光体処理方法。

20

2 5 . 前記反応ガスを含むガスには、

希ガスあるいは不活性ガスが混合されていることを特徴とする請求項
1 2 記載の蛍光体処理方法。

25

2 6 . 反応ガスを含むガスを励起させることによって、反応性の高
いガス雰囲気を形成し、

蛍光体層が形成された基板を、当該ガス雰囲気に晒すことによって、
前記蛍光体層の表面近傍領域を改質する蛍光体層改質工程を有すること
を特徴とする発光素子の製造方法。

図 1

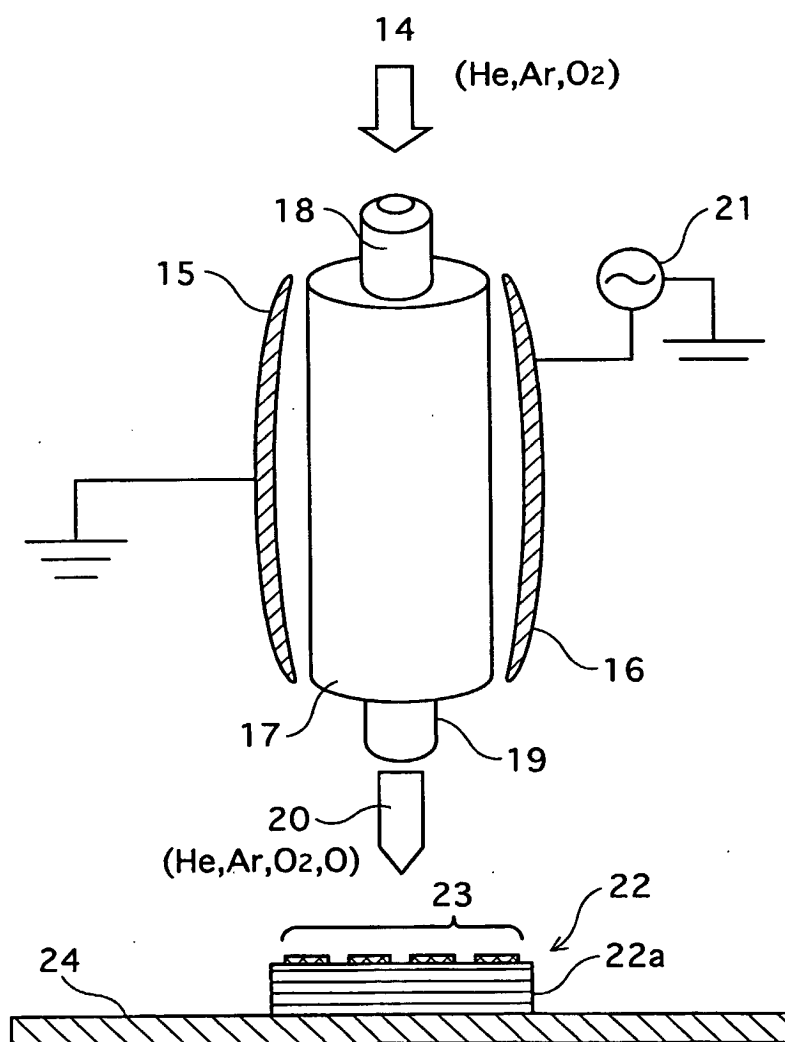


図2

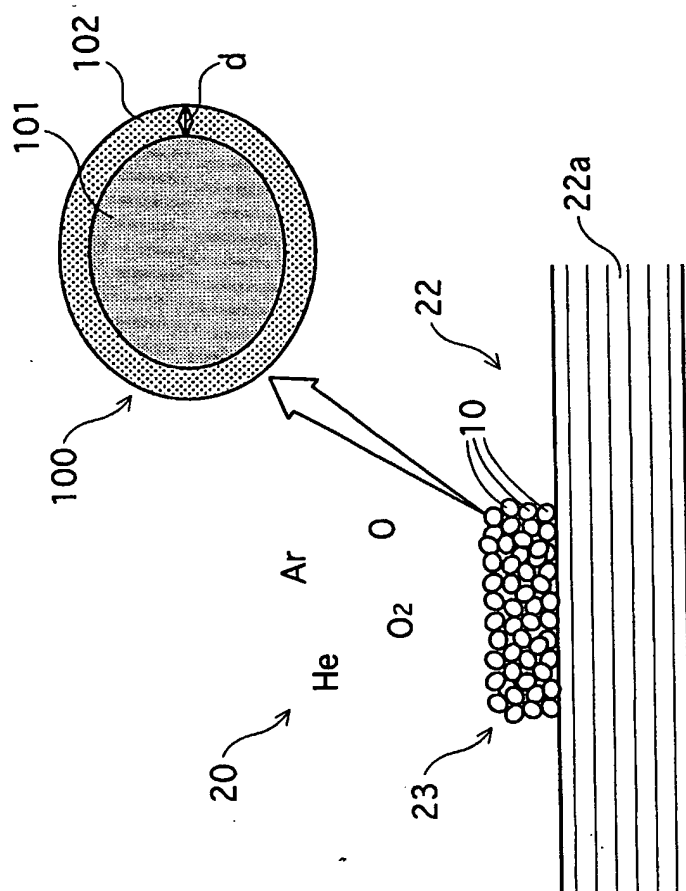


図3

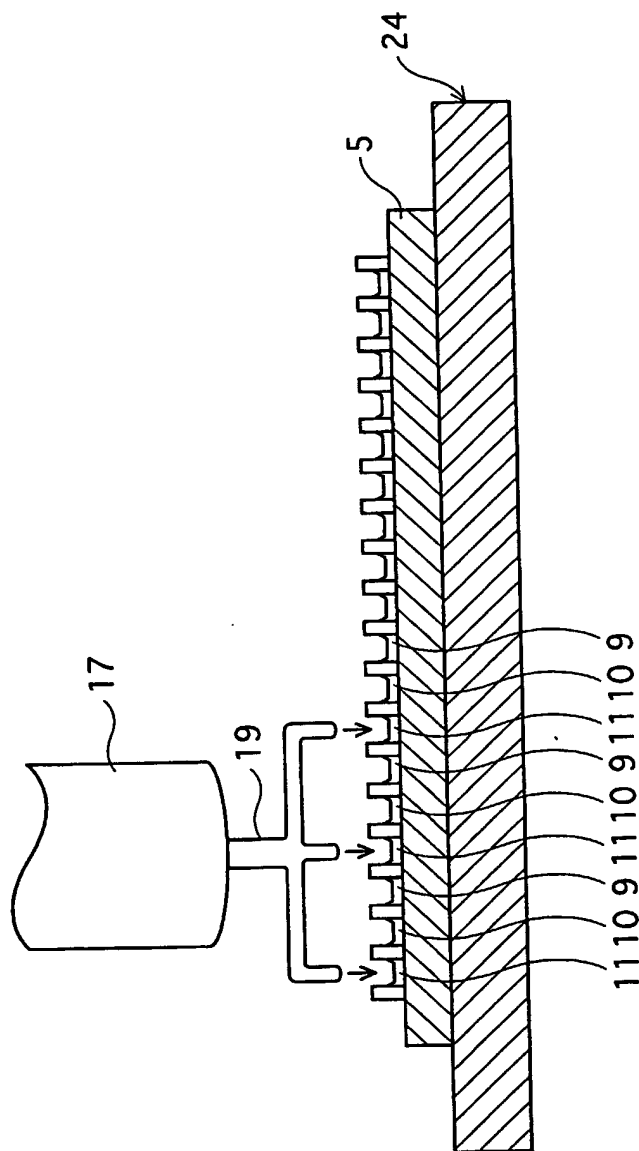


図4

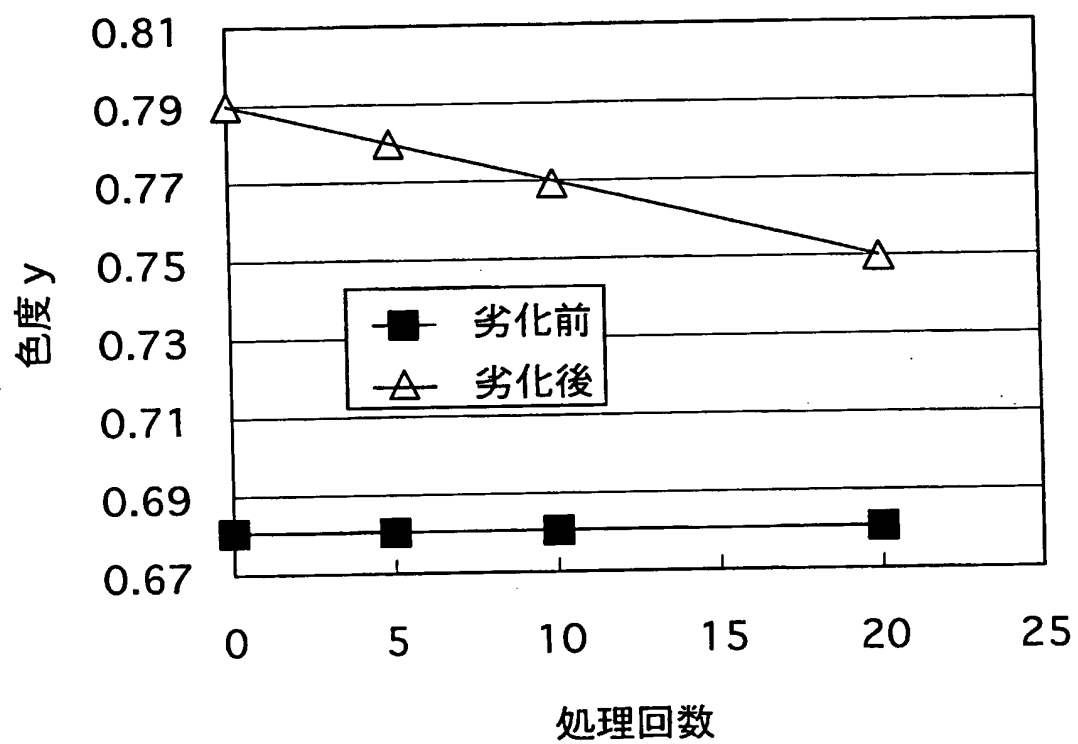


図5

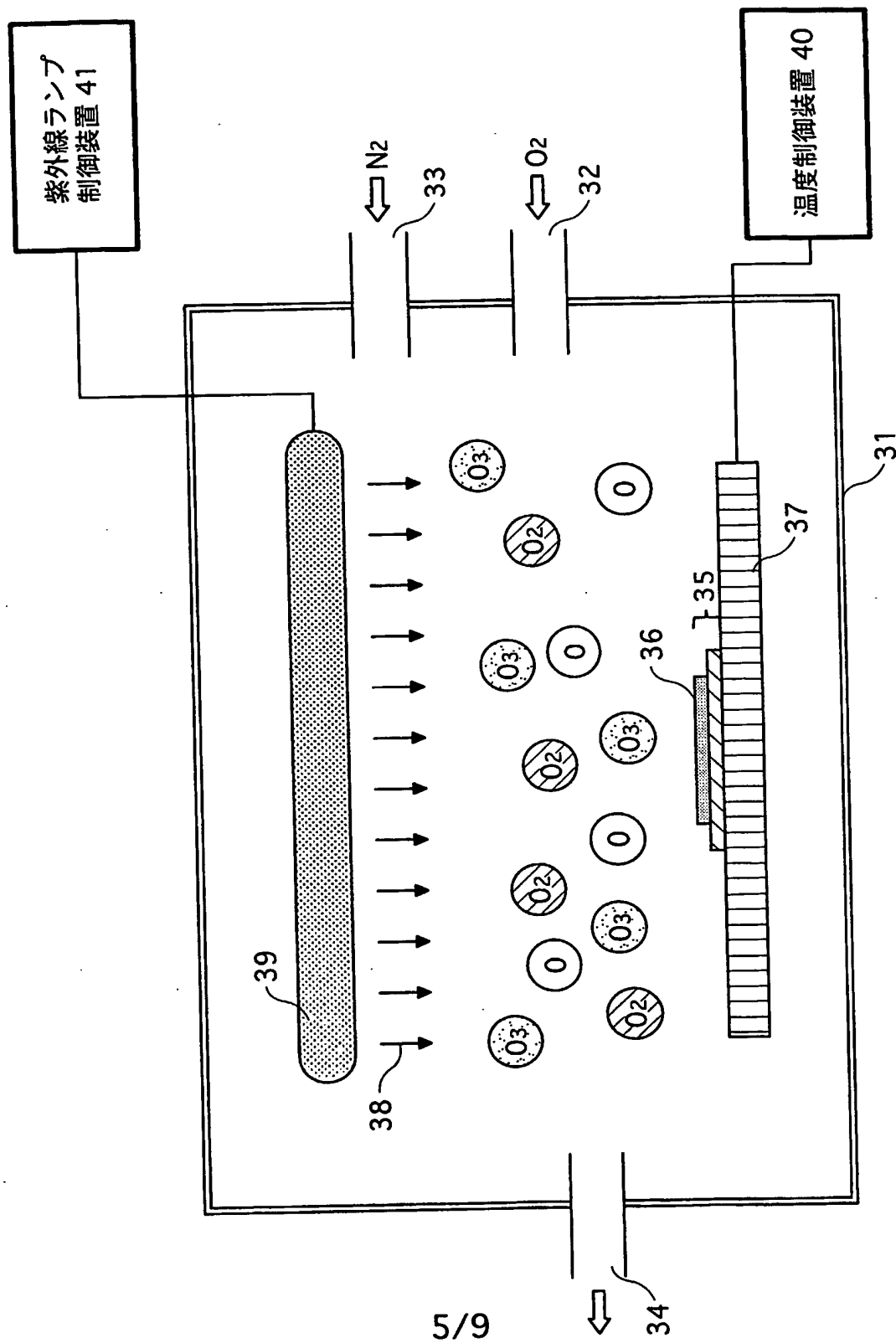


図6

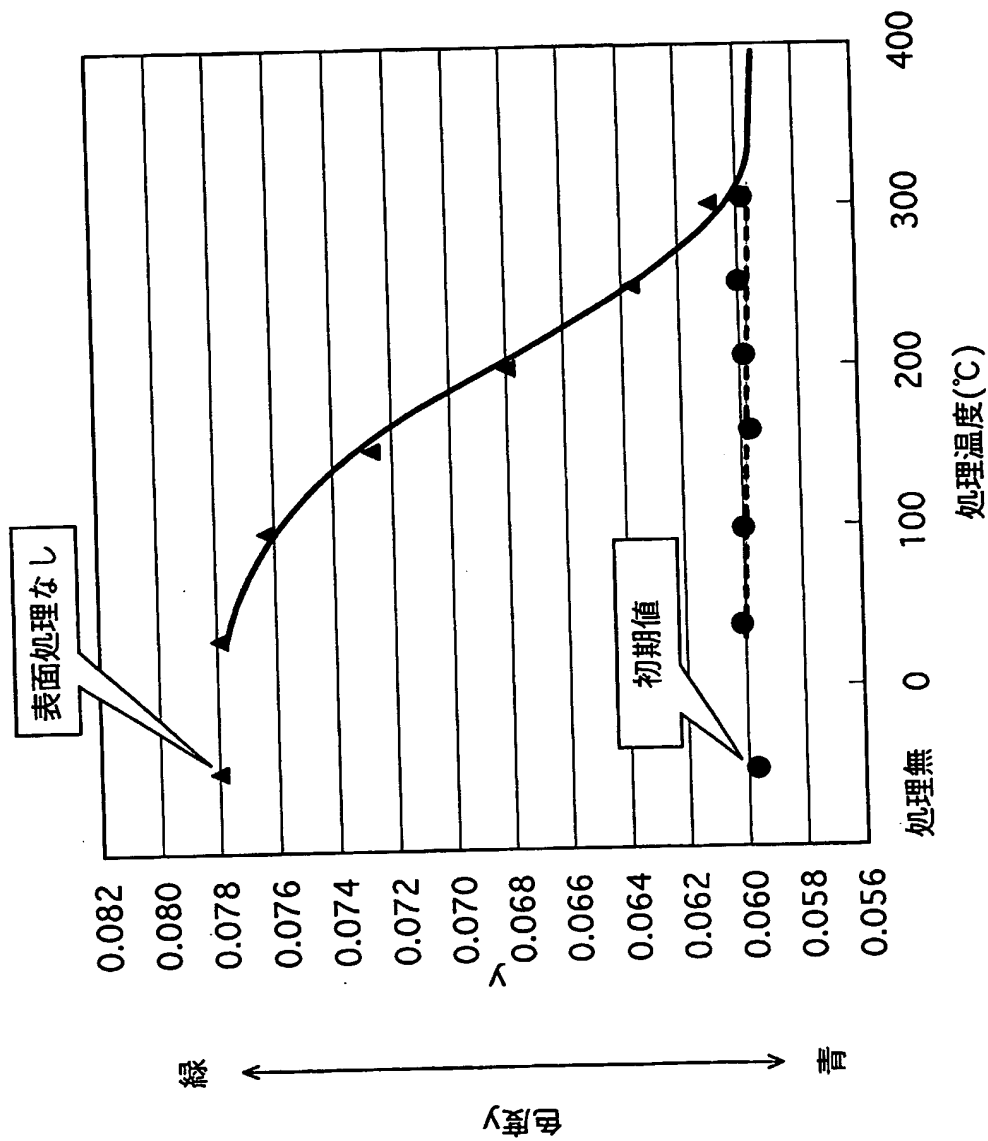


図7

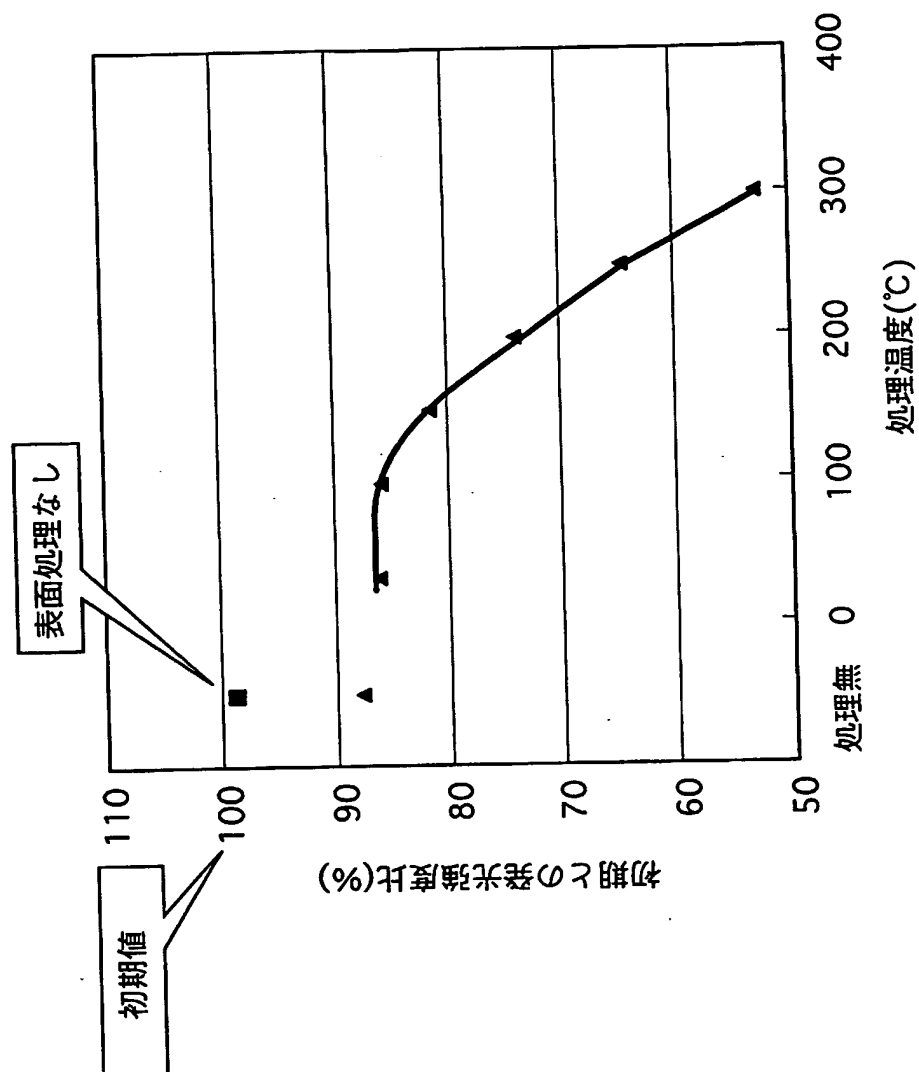


図8

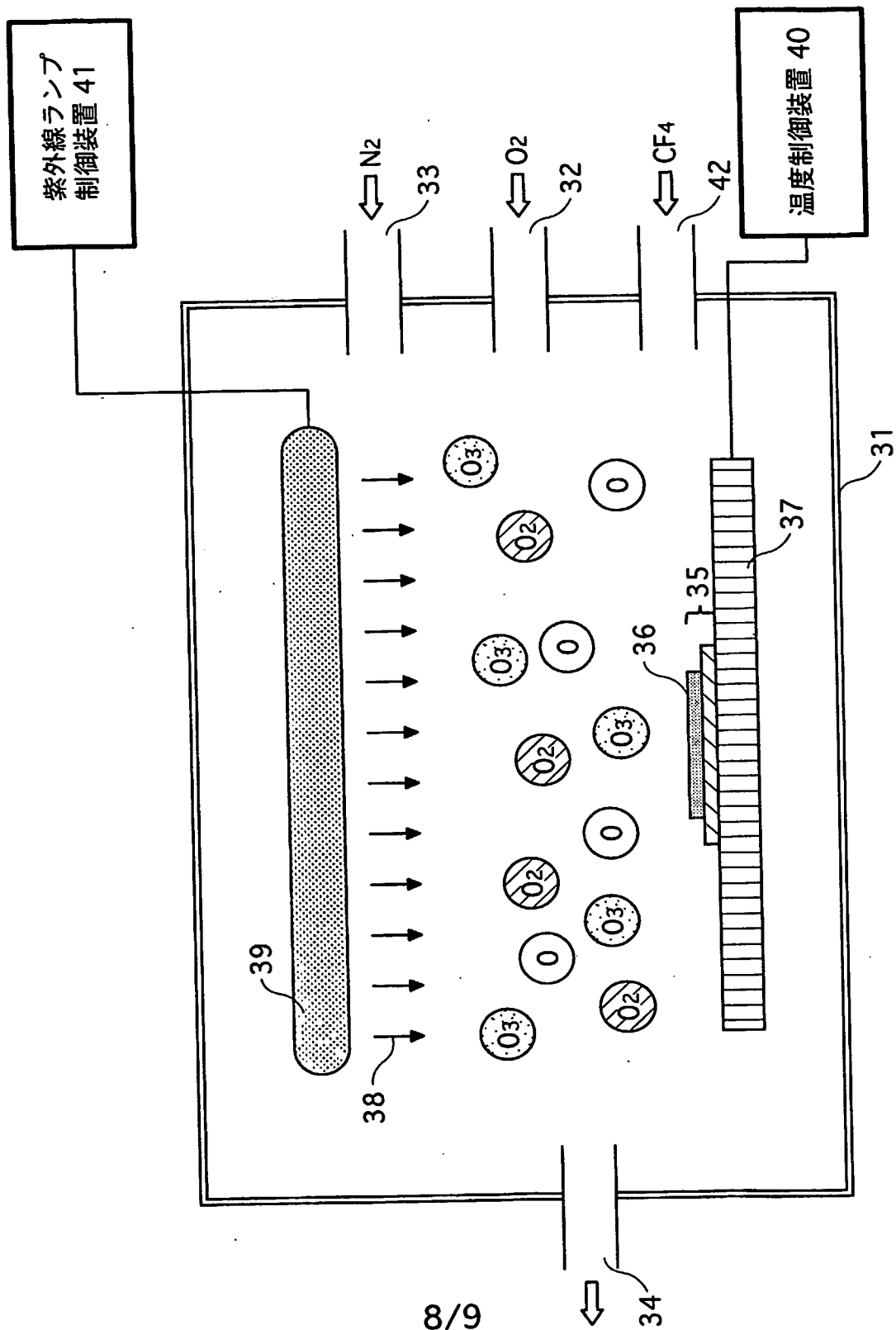
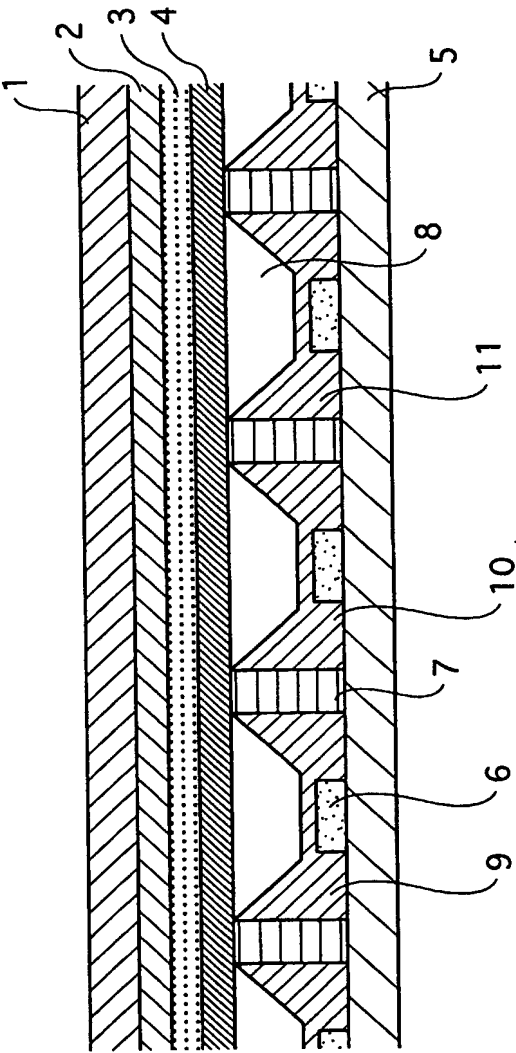


図9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12818

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09K11/08, C09K11/64, H01J11/02, H01J9/22, H01J9/227,
H01J61/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09K11/00-11/89, H01J11/02, H01J9/22, H01J9/227, H01J61/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-181418 A (Kasei Optonix, Ltd.), 06 July, 1999 (06.07.99), Claims; Par. No. [0004] (Family: none)	1-4
X	JP 9-310067 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 02 December, 1997 (02.12.97), Claims; Par. No. [0014] (Family: none)	1-4
X	JP 2002-235074 A (Toray Industries, Inc.), 23 August, 2002 (23.08.02), Claims; par. No. [0042] (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
05 November, 2003 (05.11.03)

Date of mailing of the international search report
18 November, 2003 (18.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/12818

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 1-129090 A (Kohjin Co., Ltd.), 22 May, 1989 (22.05.89), Claim 1; examples (Family: none)	5-26
X	JP 10-245550 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 14 September, 1998 (14.09.98), Claims; Par. No. [0019] (Family: none)	12-26
X	JP 52-151555 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 December, 1977 (16.12.77), Claims; page 2, upper right column, line 10 to lower left column, line 3 (Family: none)	12-26
X	JP 6-184533 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 05 July, 1994 (05.07.94), Claims; Par. No. [0018] (Family: none)	1-26
X	JP 6-267697 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 22 September, 1994 (22.09.94), Claims; Par. Nos. [0002], [0038] (Family: none)	1-26
X	EP 312383 A1 (CANON KABUSHIKI KAISHA), 19 April, 1989 (19.04.89), Claims & JP 1-100916 A Claims; page 4, upper right column, line 9 to lower left column, line 2	1-26
X	EP 46945 A1 (TOKYO SHIBAURA DENKI KABUSHIKI KAISHA), 10 March, 1982 (10.03.82), Claims & JP 57-40586 A Claims	1-26
P, X	JP 2003-82345 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 19 March, 2003 (19.03.03), Claims & WO 03/025090 A1 Claims	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷. C09K11/08, C09K11/64, H01J11/02, H01J9/22, H01J9/227, H01J61/44

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷. C09K11/00-11/89, H01J11/02, H01J9/22, H01J9/227, H01J61/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-181418 A(化成ワトニクス株式会社)1999. 07. 06 特許請求の範囲、段落0004 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 9-310067 A(松下電器産業株式会社)1997. 12. 02 特許請求の範囲、段落0014 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 2002-235074 A(東レ株式会社)2002. 08. 23 特許請求の範囲、段落0042 (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 11. 03

国際調査報告の発送日

18.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4 V

9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP 1-129090 A(株式会社興人)1989. 05. 22 特許請求の範囲第1項、実施例 (ファミリーなし)	5-26
X	JP 10-245550 A(住友電気工業株式会社)1998. 09. 14 特許請求の範囲、段落0019 (ファミリーなし)	12-26
X	JP 52-151555 A(松下電器産業株式会社)1977. 12. 16 特許請求の範囲、第2頁右上欄第10行~同頁左下欄第3行 (ファミリーなし)	12-26
X	JP 6-184533 A(三菱電線工業株式会社)1994. 07. 05 特許請求の範囲、段落0018 (ファミリーなし)	1-26
X	JP 6-267697 A(三菱電線工業株式会社)1994. 09. 22 特許請求の範囲、段落0002, 0038 (ファミリーなし)	1-26
X	EP 312383 A1(CANON KABUSIKIKAISHA)1989. 04. 19 特許請求の範囲 & JP 1-100916 A 特許請求の範囲、第4頁 右上欄第9行~同頁左下欄第2行	1-26
X	EP 46945 A1(TOKYO SHIBAURA DENNKI KABUSIKIKAISHA)1982. 03. 10 特許請求の範囲 & JP 57-40586 A 特許請求の範囲	1-26
P, X	JP 2003-82345 A(松下電器産業株式会社)2003. 03. 19 特許請求の範囲 & WO 03/025090 A1 特許請求の範囲	1-4